

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-150197

(43)Date of publication of application : 13.06.1995

(51)Int.Cl.

C11D 7/50  
C11D 7/60  
//C11D 7/60  
C11D 7:30  
C11D 7:32  
C11D 7:26 )

(21)Application number : 05-296370

(71)Applicant : DEITSUPUSOOLE KK

(22)Date of filing : 26.11.1993

(72)Inventor : OSHIMA KATSUhide  
TANAKA SHIGEMI  
IGARI TOSHIO  
KUNIHIRO TAKESHI

## (54) CLEANING SOLVENT COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a cleaning solvent composition having an excellent effect as a substitute for chlorofluorocarbon and chlorine compound solvents.

CONSTITUTION: The composition contains n-propyl bromide and/or isopropyl bromide, at least one compound selected from nitromethane, nitroethane and nitropropane, and at least one compound selected from an alkyl Cellosolve and a dioxane.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.06.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2576941

[Date of registration] 07.11.1996

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) n- bromination — propyl — and/or — iso — bromination — the solvent constituent for washing characterized by containing at least one sort of compounds chosen from the group which consists of at least one sort of compounds chosen from the group which consists of propyl, (B) nitromethane, nitroethane, and nitropropane, (C) alkyl cellosolve, and dioxane.

[Claim 2] The solvent constituent for washing according to claim 1 which has pH in the range of 6-8.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001] [Industrial Application] This invention relates to the solvent constituent for washing used as an alternative solvent of chlorofluorocarbon or a chlorine-based solvent.

[0002]

[Description of the Prior Art] Chlorofluorocarbon and a chlorine-based solvent are used extensively until now, and the stabilization technique and the technique used of chlorofluorocarbon or a chlorine-based solvent are developed variously. For example, the technique which adds the stabilizing agent chosen from the group which becomes the azeotropic mixture which contains TORIKURO difluoroethane, a hydrocarbon, alcohol, a ketone, the ether, ester, etc. in JP, 3-173835A as a stabilization technique from a nitro compound, phenols, amines, ether, amylenes, ester, organic phosphite, epoxide, furans, alcohols, ketones, and triazoles is indicated. However, establishment of the outstanding solvent for washing which the use is restricted from the environmental problem in recent years, and replaces chlorofluorocarbon and a chlorine-based solvent with these, and its stabilization technique is desired. On the other hand, since it was inferior chemical stability and in respect of incombustibility compared with chlorofluorocarbon or chlorinated hydrocarbon, smell carbonizing-ized hydrogen was not used as a solvent for cleaning washing of various metal components and plastics.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, this invention aims at offering the new solvent constituent for washing which has the cleaning effect which was excellent as an alternative solvent of chlorofluorocarbon or a chlorine-based solvent.

[0004]

[Means for Solving the Problem] This invention persons — bromination — the result of having examined many things about the hydrocarbon — n-bromination — propyl — and — iso — bromination — propyl was fire retardancy, and the solvent power over various oil was very large, and found out having the outstanding cleaning detergency, moreover, although there be a fault that reactivity with a metal especially aluminum, or its alloy be very large and this reaction occurred also in ordinary temperature only with these solvents, when temperature be raised especially for steamy washing, aluminum be also violently corroded by become remarkable, react to the inside of a short time for 10 – 20 minutes with aluminum, and become dark-brown tar or carbide, and the problem that it dissolve completely be found out. However, even if it performed steamy washing, as a result of repeating research variously about the stabilizer which can work to stability for a long period of time, addition of the specific stabilizer acquired knowledge that reactivity with a metal is sharply improvable. This invention was made based on such knowledge, namely, this invention — (A) n-bromination — propyl — and/or — iso — bromination — the solvent constituent for washing characterized by containing at least one sort of compounds chosen from the group which consists of at least one sort of compounds chosen from the group which consists of propyl, (B) nitromethane, nitroethane, and nitropropane, (C) alkyl cellosolve, and dioxane is offered.

[0005] as the alkyl cellosolve of the component (C) used in this invention — the carbon number

of an alkyl group — 1-10 — the alkyl cellosolve of 1-3 is raised preferably. Methyl cellosolve, ethyl cellosolve, and isopropyl cellosolve are raised and, specifically, these can be used as a kind or two sorts or more of mixture. Moreover, 1,4-dioxane is raised as dioxane of a component (C). Although a component (B) and a component (C) can be used at a rate of arbitration to a component (A), they are good in a component (A) to make 1 – 5% (B) of components exist preferably 0.5 to 15% of the weight (for it to be hereafter called % for short). Moreover, it is good in a component (A) to make 0.05 – 3% (C) of components exist preferably 0.01 to 10%. It is this better \*\* to adjust pH of the solvent constituent for washing to 6-8 in this invention using an amine.

[0006] As amines used here, hexylamine, an octyl amine, 2-ethylhexylamine, a dodecyl amine, an ethyl butylamine, Hexyl monomethylamine, a butyl octyl amine, dibutyl amine, octadecyl monomethylamine, Triethylamine, tributylamine, a diethyl octyl amine, tetradecyl dimethylamine, Disobutylamine, diisopropylamine, pentylamine, N-methyl morpholine, Isopropylamine, cyclohexylamine, a butylamine, an isobutyl amine, A dipropyl amine, 2, 2 and 2, 6-tetramethylpiperidine, N, and N-diaryl-P-phenylenediamine, Kinds, such as a diaryl amine, an aniline, ethylenediamine, propylenediamine, diethylenetriamine, tetraethylenepentamine, benzylamine, dibenzylamine, a diphenylamine, and a diethyl hydroxy amine, or two sorts or more of mixture is raised. Moreover, pH may be adjusted to 6-8 using a sodium hydroxide, a sodium carbonate, etc. In this invention, triazoles, such as acetylene series alcohol, such as a stabilizer of a chlorine-based hydrocarbon, amino alcohol, such as phenols, such as a phenol used and O-cresol, monoethanolamine, diethanolamine, and triethanolamine, methylbutynol, methyl cutting-piers Norian, and propargyl alcohol, benzotriazol, benzotriazol (2-hydroxyphenyl), and chlorobenzotriazole, can also be used as an auxiliary stabilizer out of the above-mentioned stabilizer.

[0007]

[Effect of the Invention] The solvent constituent for washing of this invention is excellent, and cleaning detergency can be used for it as alternative \*\*\* of chlorofluorocarbon or a chlorine-based solvent. Moreover, without corroding the metal of a washed object by using together especially a component (B) and a component (C), it is stabilized for a long period of time, and cleaning washing can be carried out good. Therefore, it can be used very suitable for washing, such as various metal workpieces and electronic parts. An example and the example of a comparison explain this invention concretely below.

[0008]

[Example]

In [of examples] — bromination — the following approaches estimated the operation over the piece of aluminum when changing nitroethane and methyl Cellosolve to propyl at a rate shown in Table -1. In addition, n-bromination — pH of the solvent constituent for washing containing propyl, nitroethane, and methyl Cellosolve was beforehand adjusted to 7.5 using diisopropylamine.

The solvent constituent for evaluation approach (1) washing was prepared, according to an approach given in JIS-K1800, the piece of aluminum (JIS-H4000, A1100P) has been arranged to each of the liquid phase section of the solvent constituent for washing, and the gaseous-phase section, the corrosion situation of the piece of a metal of 48 hours after was observed, and the following criteria estimated.

Corrosion situation valuation-basis O Change-less x The solvent constituent for evaluation approach (2) with corrosion washing was prepared, this was put into the flask with a dephlegmator, it damaged after 2-hour reflux by 70-80-degree C hot bath, aluminum was damaged by sharp stainless steel in liquid, the corrosion situation of the front face of the aluminum which got damaged was observed, and the following criteria estimated.

Corrosion situation valuation-basis O Change-less x Those with corrosion [0009] [Table 1] Nitroethane Methyl Cellosolve The evaluation approach (1) The evaluation approach (2) 0.5% - O x 3% - O x 3% - O x 3% x 4% x 0.5% 2% OO 2% OO [0010] An example 2 — iso — bromination — the same approach as an example 1 estimated the operation over the piece of aluminum when changing nitromethane and methyl Cellosolve to propyl at a rate shown

in Table -2. in addition -- iso -- bromination -- pH of the solvent constituent for washing containing propyl, nitromethane, and methyl Cellosolve was beforehand adjusted to 6.5 using diisopropylamine.

[Table 2] Table -2 Nitromethane Methyl Cellosolve The evaluation approach (1) The evaluation approach (2) 1% - O x - 3% x 0.5% 2% O O 2% 1% O O [0011] 3n [ of examples ] - bromination - the same approach as an example 1 estimated the operation over the piece of aluminum at the time of making it change to propyl at a rate which shows nitroethane and 1,4-dioxane in Table - 3. in addition -- iso -- bromination -- pH of the solvent constituent for washing containing propyl, nitroethane, and 1,4-dioxane was beforehand adjusted to 6.5 using diisopropylamine.

[Table 3] Table -3 Nitroethane 1,4-dioxane The evaluation approach (1) The evaluation approach (2) 1% - O x - 3% x 2% 1% O O

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-150197

(43)公開日 平成7年(1995)6月13日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 1 D 7/50	Z A B			
7/60				
// (C 1 1 D 7/60				
7:30				
7:32				

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 4 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-296370

(22)出願日 平成5年(1993)11月26日

(71)出願人 000109657

ディップソール株式会社  
東京都中央区京橋3丁目2番17号

(72)発明者 大島 勝英

東京都台東区小島2-5-5

(72)発明者 田中 茂実

千葉県千葉市美浜区高州2-8-4-207

(72)発明者 猪狩 俊夫

東京都葛飾区東新小岩3-14-8 長瀬マ  
ンション202

(72)発明者 國廣 武司

千葉県四街道市鹿渡890-8

(74)代理人 弁理士 中村 稔 (外7名)

(54)【発明の名称】 洗浄用溶剤組成物

(57)【要約】

【目的】 フロンや塩素系溶剤の代替溶剤として優れた洗浄効果を有する新規な洗浄用溶剤組成物を提供すること。

【構成】 (A) n-臭化プロピル及び／又はイソ臭化プロピル、(B) ニトロメタン、ニトロエタン及びニトロプロパンからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物及び(C) アルキルセロソルブ及びジオキサンからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有することを特徴とする洗浄用溶剤組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) n-臭化プロピル及び／又はイソ臭化プロピル、(B) ニトロメタン、ニトロエタン及びニトロプロパンからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物及び(C) アルキルセロソルブ及びジオキサンからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有することを特徴とする洗浄用溶剤組成物。

【請求項2】 pHが6～8の範囲にある請求項1記載の洗浄用溶剤組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、フロンや塩素系溶剤の代替溶剤として使用する洗浄用溶剤組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】フロンや塩素系溶剤は、これまで広範に使用されており、フロンや塩素系溶剤の安定化技術や使用技術が種々開発されている。例えば、安定化技術としては、特開平3-173835号公報に、トリクロロジフルオロエタンと炭化水素、アルコール、ケトン、エーテル、エステルなどを含む共沸混合物に、ニトロ化合物、フェノール類、アミン類、エーテル類、アミレン類、エステル類、有機ホスファイト類、エポキシイド類、フラン類、アルコール類、ケトン類及びトリアゾール類からなる群から選ばれる安定化剤を添加する技術が開示されている。しかしながら、フロンや塩素系溶剤は、近年の環境問題からその使用が制限されており、これらに替わる優れた洗浄用溶剤及びその安定化技術の確立が望まれている。一方、臭化炭化水素は、フロンや塩素化炭化水素に比べて、化学的安定性、不燃性の点で劣るため、各種金属部品類やプラスチックの脱脂洗浄用溶剤として使用されていなかった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、フロンや塩素系溶剤の代替溶剤として優れた洗浄効果を有する新規な洗浄用溶剤組成物を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、臭化炭化水素について種々検討した結果、n-臭化プロピル及びイソ臭化プロピルは難燃性であり、各種油類に対する溶解力が非常に大きく、かつ優れた脱脂洗浄性を有していることを見いだした。又、これらの溶剤だけでは、金属、特にアルミニウムまたはその合金との反応性が非常に大きいという欠点があり、この反応は常温においても起るが、特に蒸気洗浄のために温度を上げると顕著となり10～20分の短時間の内にアルミニウムと反応し黒褐色のタールまたは炭化物となり、アルミニウムも激しく腐食され、完全に溶解するとの問題を見いだした。しかしながら、蒸気洗浄を行なっても長期間安定に作業可

能な安定剤について種々研究を重ねた結果、特定の安定剤を添加すると金属との反応性を大幅に改良できるとの知見を得た。本発明は、このような知見に基づいてなされたのである。すなわち、本発明は、(A) n-臭化プロピル及び／又はイソ臭化プロピル、(B) ニトロメタン、ニトロエタン及びニトロプロパンからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物及び(C) アルキルセロソルブ及びジオキサンからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有することを特徴とする洗浄用溶剤組成物を提供する。

【0005】本発明において使用する成分(C)のアルキルセロソルブとしては、アルキル基の炭素数が1～10、好ましくは1～3のアルキルセロソルブがあげられる。具体的には、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、イソプロピルセロソルブがあげられ、これらは一種又は二種以上の混合物として使用することができる。又、成分(C)のジオキサンとしては、1,4-ジオキサンがあげられる。成分(B)及び成分(C)は、成分(A)に対して任意の割合で使用することができるが、成分(A)中に成分(B)を0.5～15重量%(以下、%と略称する)、好ましくは1～5%存在させるのがよい。又、成分(A)中に成分(C)を0.01～10%、好ましくは0.05～3%存在させるのがよい。本発明では、洗浄用溶剤組成物のpHをアミンを用いて6～8に調整するのがこのましい。

【0006】ここで使用するアミン類としては、ヘキシルアミン、オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ドデシルアミン、エチルブチルアミン、ヘキシルメチルアミン、ブチルオクチルアミン、ジブチルアミン、オクタデシルメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジエチルオクチルアミン、テトラデシルジメチルアミン、ジイソブチルアミン、ジイソプロピルアミン、ペンチルアミン、N-メチルモルホリン、イソプロピルアミン、シクロヘキシルアミン、ブチルアミン、イソブチルアミン、ジプロピルアミン、2,2,2,6-テトラメチルピペリジン、N,N-ジアリル-P-フェニレンジアミン、ジアリルアミン、アニリン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、ベンジルアミン、ジベンジルアミン、ジフェニルアミン、ジエチルヒドロキシアミンなどの一種又は二種以上の混合物があげられる。また、水酸化ナトリウムや炭酸ナトリウムなどを用いて、pHを6～8に調整してもよい。本発明では、上記安定剤の外に、塩素系炭化水素の安定剤と使用されるフェノール、O-クレゾールなどのフェノール類、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアミノアルコール、メチルブチノール、メチルペンチノール、プロパギルアルコールなどのアセチレン系アルコール、ベンゾトリアゾール、(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、クロロベンゾトリ

アゾールなどのトリアゾール類を補助安定剤として使用することもできる。

【0007】

【発明の効果】本発明の洗浄用溶剤組成物は、脱脂洗浄性を優れ、フロンや塩素系溶剤の代替溶剤として使用することができる。又、特に成分(B)及び成分(C)を併用することによって、被洗浄物の金属を腐食することなく、長期間安定して良好に脱脂洗浄することができる。従って、各種金属加工品や電子部品などの洗浄用に極めて好適に使用できる。つぎに本発明を実施例および比較例により具体的に説明する。

【0008】

【実施例】

実施例 1

n-臭化プロピルにニトロエタンとメチルセルソルブとを表-1に示す割合で変化させたときの、アルミニウム片に対する作用を以下の方法により評価した。尚、n-臭化プロピル、ニトロエタン及びメチルセルソルブを含む洗浄用溶剤組成物のpHは、予めジイソプロピルアミンを用いて、7.5に調整した。

評価方法(1)

洗浄用溶剤組成物を調製し、JIS-K1600に記載の方法に従い、洗浄用溶剤組成物の液相部及び気相部の各々にアルミニウム片(JIS-H4000、A1100P)を配置し、48時間後の金属片の腐食状況を観察し、次の基準で評価した。

腐食状況評価基準

○ 変化なし

× 腐食あり

評価方法(2)

洗浄用溶剤組成物を調製し、これを還流器付きのフラスコにいれ、70~80℃の温浴で2時間還流後、液中でアルミニウムを鋭利なステンレスで傷つけ、傷ついたアルミニウムの表面の腐食状況を観察し、次の基準で評価した。

腐食状況評価基準

○ 変化なし

× 腐食あり

【0009】

【表1】

表-1

ニトロエタン	メチルセルソルブ	評価方法(1)	評価方法(2)
0.5%	—	○	×
3%	—	○	×
—	3%	×	×
—	4%	×	×
0.5%	2%	○	○
2%	1%	○	○

【0010】実施例 2

イソ臭化プロピルにニトロメタンとメチルセルソルブとを表-2に示す割合で変化させたときの、アルミニウム片に対する作用を実施例1と同様の方法により評価し

た。尚、イソ臭化プロピル、ニトロメタン及びメチルセルソルブを含む洗浄用溶剤組成物のpHは、予めジイソプロピルアミンを用いて6.5に調整した。

【表2】

表-2

ニトロメタン	メチルセルソルブ	評価方法(1)	評価方法(2)
1%	—	○	×
—	3%	×	×
0.5%	2%	○	○
2%	1%	○	○

【0011】実施例 3

n-臭化プロピルにニトロエタンと1,4-ジオキサンとを表-3に示す割合で変化させたときの、アルミニウム片に対する作用を実施例1と同様の方法により評価し

た。尚、イソ臭化プロピル、ニトロエタン及び1,4-ジオキサンを含む洗浄用溶剤組成物のpHは、予めジイソプロピルアミンを用いて6.5に調整した。

【表3】

表-3

ニトロエタン	1,4-ジオキサン	評価方法(1)	評価方法(2)
1%	—	○	×
—	3%	×	×
2%	1%	○	○

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C 1 1 D 7:26)

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所